

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-001728

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
C08K 5/3477
C08L 71/12
H05K 3/46

(21)Application number : 07-152952

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1995

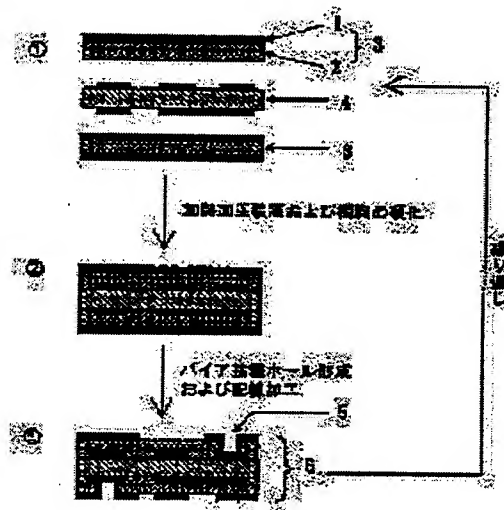
(72)Inventor : ARAI YUSHI
KATAYOSE TERUO

(54) RESIN ATTACHED METAL FOIL, SEQUENTIAL MULTILAYERED LAMINATED PLATE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the high-density multilayered wiring board by a sequential laminating method by providing a film of a thermosetting polyphenylene ether resin on one surface of a metal foil as the metal foil, to which resin is attached.

CONSTITUTION: For a resin attached metal foil 3, varnish, wherein a thermosetting polyphenylene ether resin is dissolved or dispersed into, e.g. an solvent, is applied and dried on one surface of a metal foil 1 such as a copper foil, an aluminum foil or the like, and a thermosetting polyphenylene ether resin film 2 is formed. When the resin attached metal foils 3 are sequentially laminated and a sequential multilayered laminated plate 6 is to be manufactured, the resin attached metal foils 3 is heated, compressed and bonded to a substrate 4 of, e.g. a double-side/single-side copper cladded laminated plate or the like, and thus the multilayered laminated plate can be manufactured. After the bonding of the resin attached metal foils 3, the resin attached metal foils are machined as required, and a circuit pattern is formed. Then, the resin attached metal foil 3 is further heated, compressed and bonded on the circuit pattern. This steps are repeated, and the sequential multilayered laminated plate 6 is manufactured.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A metallic foil with resin having a film of thermosetting polyphenylene ether resin on one side of a metallic foil.

[Claim 2]Serial multilayered laminate having piled up the metallic foil with resin according to claim 1 on a substrate, and having pasted up.

[Claim 3]A manufacturing method of serial multilayered laminate performing operation of pasting up this metallic foil with resin by carrying out heat pressing of the metallic foil with resin according to claim 1 in piles on a substrate, once or more.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the serial multilayered laminate by which the metallic foil with resin and this metallic foil with resin which have a film of thermosetting polyphenylene ether resin on one side were laminated, and the manufacturing method of the serial multilayered laminate.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although there was copper foil with adhesives used for phenol resin copper clad laminate conventionally as a metallic foil which has a thermosetting resin layer, since such copper foil with adhesives was insufficient in respect of the heat resistance of adhesives, or electric insulation performance, for using for a laminate sheet one by one, it was not desirable. Although the method of using a photosensitive or thermosetting epoxy resin or polyimide resin as a method of forming a circuitry layer sequentially was known, effective art was not provided about the art which forms the insulating layer of high heat resistance, a lower dielectric constant, and a low dielectric tangent one by one by heat pressing.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Although establishment of the serial lamination construction method which can form wiring higher-density than a plating through hole construction method is made into pressing need in the field of the patchboard industry for electrical and electric equipment, Since a suitable material which can be used for a high-speed circuit and a high frequency circuit till the present was not found out, the effective solving means for these technical problems was not proposed.

[0004]

[Means for Solving the Problem]In order to solve a technical problem mentioned above, as a result of repeating examination wholeheartedly, this invention persons find out material for attaining the purpose of this invention, check further that a high-density multilayer interconnection board can be formed with a laminated layers method one by one using the material, and came to complete this invention. That is, this invention comprises three inventions described below.

[0005]This invention provides one side of a metallic foil with a metallic foil with resin having a thermosetting polyphenylene-ether-resin film. Serial multilayered laminate having set the above-mentioned metallic foil with resin in two or more [-fold] on a substrate, and having pasted up this invention is provided. This invention provides a manufacturing method of serial multilayered laminate performing operation of pasting up this metallic foil with resin, once or more by carrying out heat pressing of the above-mentioned metallic foil with resin in piles on a substrate.

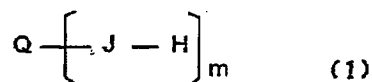
[0006]These inventions are explained in detail below. Although anythings can be used as a metallic foil in this invention, copper foil, aluminum foil, tinfoil, gold foil, etc. are mentioned, for example. Since it can obtain easily and can etch easily, as a metallic foil, copper foil and aluminum foil are preferred and copper foil is the most preferred. Although thickness in particular of a metallic foil used is not limited, from a point of the ease of treating, 500 micrometers or less are suitable, and is 200 micrometers or less preferably, and it is 105 micrometers or less still more preferably. in order that a near field in which a film of thermosetting polyphenylene ether resin is formed among fields of a metallic foil may strengthen adhesion with this resin -- surface roughening -- and/or, coupling processing may be carried out. Roughening treatment electrolytic copper foil currently sold as an object for patchboard manufacture can be used for manufacture of copper foil with resin of this

invention as it is.

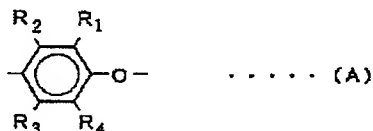
[0007]Thermosetting polyphenylene ether resin used by this invention is a thermosetting resin composition which contains polyphenylene ether resin as an ingredient. Although a denaturation thing is also contained in the above-mentioned polyphenylene ether resin, generally it is expressed with a general formula (1) under following-izing 1.

[0008]

[Formula 1]



[式中、mは1～6の整数であり、Jは次式Aで表される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり



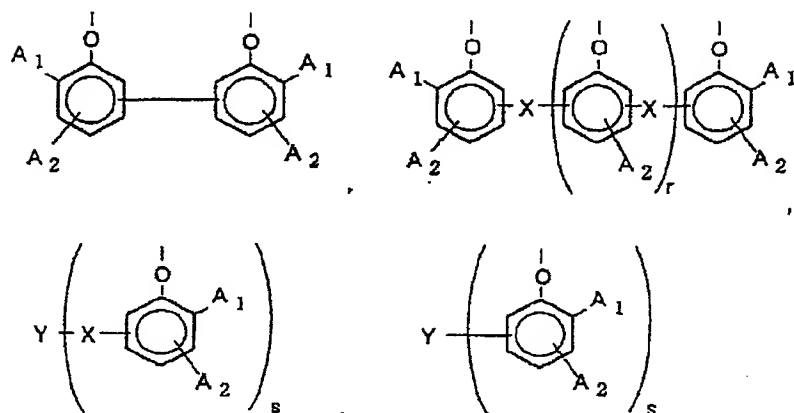
(ここに、R1～R4は各々独立に低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素原子を示す。) Qはmが1のとき水素原子を表し、mが2以上のときは一分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能フェノール化合物の残基を表す。]

[0009]As an example of a low-grade alkyl group of R₁ in a general formula (A) – R₄, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, etc. are mentioned. A phenyl group etc. are mentioned as an example of an aryl group. A bromomethyl group, a chloromethyl group, etc. are mentioned as an example of a halo alkyl group. Bromine, chlorine, etc. are mentioned as an example of a halogen atom.

[0010]As a typical example of Q in the above-mentioned general formula (1), a compound group expressed with four sorts of general formulas of the following-izing 2 is mentioned.

[0011]

[Formula 2]

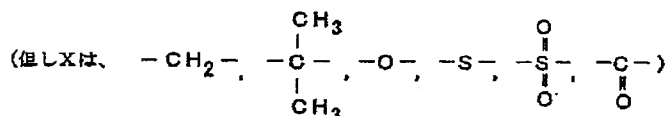
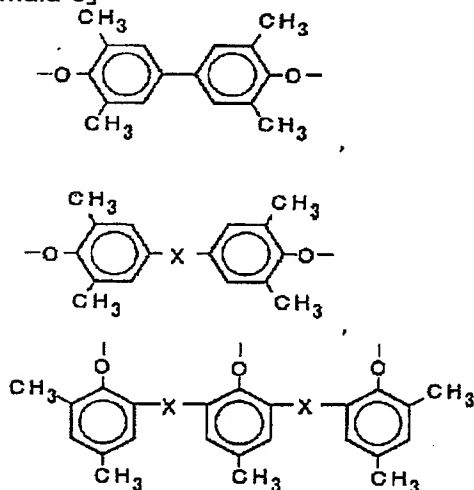


(式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、 X は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、 Y は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、 Z は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し A_2 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 と X 、 A_2 と Y 、 A_2 と Z の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、 r は0～4、 s は2～6の整数を表す。)

[0012]As an example, the general formula etc. which are shown in the following-izing 3 and ** 4 are held.

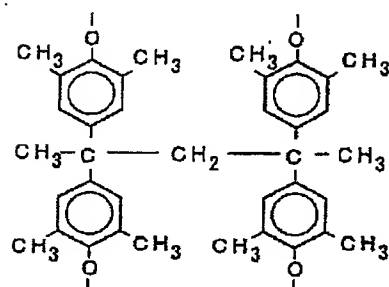
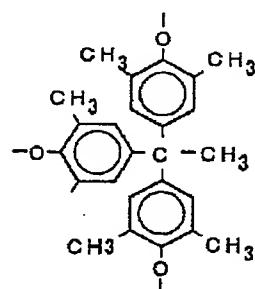
[0013]

[Formula 3]



[0014]

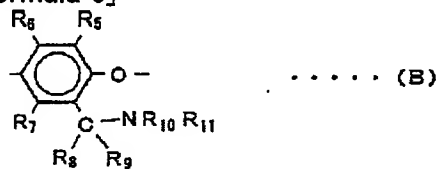
[Formula 4]



[0015] In the polyphenylene ether chain expressed with J in the above-mentioned general formula (1), the unit expressed to the following-ization 5 besides the unit expressed with a general formula (A) may be included.

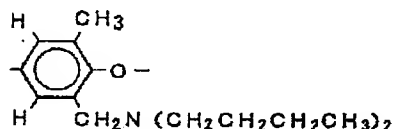
[0016]

[Formula 5]



[式中、R5～R9は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表し、R10、R11が同時に水素であることはない。]

一般式Bの単位の例としては、

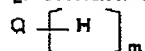


等が挙げられる。

[0017] As a desirable example of the polyphenylene ether resin of a general formula (1) used for this invention, The poly obtained by homopolymerization of 2,6-dimethylphenol (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether), A poly (2,6-dimethyl- 1,4-phenylene ether) styrene graft polymer, The copolymer of 2,6-dimethylphenol and 2,3,6-trimethyl phenol, The copolymer of 2,6-dimethylphenol and 2-methyl-6-phenylphenol, The polyfunctional polyphenylene ether resin produced by polymerizing under the existence of a polyfunctional phenolic compound expressed with the general formula of 2,6-dimethylphenol and the following-izing 6, For example, a copolymer including a general formula (A) which is indicated to JP,63-301222,A and JP,1-297428,A, and the unit of (B) are mentioned.

[0018]

[Formula 6]



[0019] (m expresses the integer of 2-6 among a formula.) Q expresses the residue of a polyfunctional

phenolic compound like the above.

What has viscosity number η_{sp}/C measured with 30 ** and 0.5 g/dl of chloroform fluid in the range of 0.1–1.0 can use the molecular weight of the polyphenylene ether resin described above good.

[0020]Although a denaturation thing is also contained in polyphenylene ether resin, Specifically JP,64-69628,A, JP,1-113425,A, A resultant with polyphenylene ether resin containing the unsaturation group indicated to JP,1-113426,A and polyphenylene ether resin, unsaturated carboxylic acid, and/or an acid anhydride, etc. are mentioned.

[0021]If substrate physical properties are not spoiled as a charge of printed circuit board material which is the purpose of this invention as resin blended in addition to the above-mentioned polyphenylene ether resin, can use anythings, but. Specifically Phenol resin, an epoxy resin, diallyl phthalate, Divinylbenzene, a polyfunctional acryloyl compound, a polyfunctional methacryloyl compound, Polyfunctional maleimide, polyfunctional cyanate ester, a polyfunctional isocyanate, Unsaturated polyester, triallyl isocyanurate, triaryl cyanurate, Thermosetting resin, such as cross-linking polymer, such as polybutadiene and styrene styrene-butadiene-rubber butadiene styrene, Polyethylene, polypropylene, polybutene, an ethylene propylene copolymer, Polyolefines and the derivatives of those, such as poly (4-methyl-pentene), Polyamide and the derivatives of those, such as the nylon 4, nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, and Nylon 12, Polyester and the derivatives of those, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, POCHIECHIREN naphthalate, and a polyethylene terephthalate polyethylene-glycol block copolymer, Another polyphenylene ether resin, polycarbonate, polyacetal, Polysulfone, polyvinyl chloride and its copolymer, a polyvinylidene chloride, and its copolymer, Polymethylmethacrylates and acrylic acid (or methacrylic acid) ester copolymers. Polystyrene and the copolymers of those, such as polystyrene, an acrylonitrile styrene copolymer, and an acrylonitrile styrene butadiene series copolymer, Polyvinyl acetate, a polyvinyl formal, a polyvinyl acetal, Polyvinyl butyrals, an ethylene-vinyl acetate copolymer, and its hydrolyzates. Polyvinyl alcohol and styrene butadiene block copolymers. Polybutadiene, the rubbers of polyisoprenes, poly methoxy ethylene, Polyvinyl ether, such as polyethoxyethylene, poly acrylamide, Poly HOSUFAZEN, polyether sulphone, polyether ketone, Thermoplastics, such as a side chain type liquid crystal polymer containing a liquid crystal component, etc. are mentioned to liquid crystal polymers, such as polyether imide, a polyphenylene ape fight, polyamidoimide, thermoplastic polyimide, and aromatic polyester, and a side chain. These things are blended in order to raise the physical properties of the patchboard produced by generally carrying out laminate molding, and they may use [therefore] two or more sorts together.

[0022]In combination of thermosetting polyphenylene ether resin, an ingredient which has polyphenylene ether resin and at least one kind of thermosetting should just be contained. When polyphenylene ether resin itself has thermosetting, this polyphenylene ether resin may be independently used for this invention. Polyphenylene ether resin and an epoxy resin which do not contain polyphenylene ether resin and triallyl isocyanurate, and/or a triaryl cyanurate; unsaturation group which do not contain an unsaturation group as an example of combination of desirable resin; Polyphenylene ether resin, styrene butadiene block copolymer and triallyl isocyanurate, and/or triaryl cyanurate; — polyphenylene-ether-resin [containing an unsaturation group] and triallyl isocyanurate, and/or triaryl cyanurate; — an unsaturation group. Included polyphenylene ether resin, Triallyl isocyanurate. And/. Or triaryl cyanurate and epoxy resin;. Polyphenylene ether resin and unsaturated carboxylic acid. And/. Or an acid anhydride. ***** and triallyl isocyanurate. and/or, triaryl cyanurate; — a resultant with polyphenylene ether resin, unsaturated carboxylic acid, and/or an acid anhydride, and epoxy resin; — polyphenylene ether resin, unsaturated carboxylic acid, and/or a resultant with an acid anhydride. Triallyl isocyanurate and/or triaryl cyanurate, an epoxy resin, etc. are mentioned. Loadings are determined according to the purpose.

[0023]Reaction temperature may be made low, or it may be used for it, making a resin composition of this invention contain a radical initiator in order to promote crosslinking reaction of an unsaturation group. Although not limited, especially as a typical example of a radical initiator Benzoyl peroxide, A cumene hydroperoxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, The 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexyne- 3, di-t-butyl peroxide, T-butyl-cumyl-peroxide, alpha, and alpha'-bis(tert-butyl peroxide m-isopropyl)benzene, 2,5-dimethyl- 2,5-di-tert-butyl peroxide hexane, Dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxyisophthalate, T-butyl peroxybenzoate, 2,2-bis(tert-butyl peroxide)butane, Peroxides, such as 2,2-bis(tert-butyl peroxide)octane, 2,5-dimethyl- 2,5-JI (benzoylperoxy) hexane, JI

(trimethylsilyl) peroxide, and trimethylsilyl triphenylsilyl peroxide, are mentioned. Although it is not a peroxide, 2,3-dimethyl- 2,3-diphenylbutane can also be used as a radical initiator.

[0024]A hardening accelerator may be used for resin of this invention the making an epoxy resin other than a radical initiator mentioned above react purpose. As a hardening accelerator, for example An amine compound, an imidazole series compound, Publicly known things, such as a nitrogen-containing heterocyclic compound like diazabicycloundecen, an organic phosphine compound, organic phosphine and an organic boron complex, the 4th class ammonium compound, and the 4th class phosphonium compound, can be used. [— a hardening accelerator — being related — art — details — ***** — for example — Kakiuchi — ***** — “ — an epoxy resin — — these days — progress — ” — Shokodo (1990) — the — four — a chapter — and — the — a cited document — reference —] In addition, as a hardening agent for which above-mentioned polyfunctional maleimide was suitable polyamine, As a catalyst suitable for polyfunctional cyanate ester, salts, such as mineral acid, Lewis acid, sodium carbonate, or a lithium chloride, Phosphoric ester, such as tributyl phosphine, as a catalyst and a hardening agent which fitted a polyfunctional isocyanate again, For example, a volume for Keiji Iwata, amines which are taught into “polyurethane resin handbook” Nikkan Kogyo Shimbun (1987) P.118 -123 pages, an organic metal, polyhydric alcohol, etc. are mentioned, respectively.

[0025]According to a kind of resin, the above catalyst, an initiator, a hardening agent, etc. are chosen suitably, and are used. A bulking agent and an additive agent of quantity of a range which do not spoil original character for the purpose to which desired performance is made to give according to the use can also be combined with resin used by this invention. It may be fibrous, or a bulking agent may be powdered, and can mention silica, alumina, talc, mica, a glass bead, a glass hollow ball, etc. as a concrete example. As a concrete example of an additive agent, fire retardant, an antioxidant, a thermostabilizer, a spray for preventing static electricity, a plasticizer, paints, a color, colorant, etc. are mentioned.

[0026]Although thickness in particular of a thermosetting polyphenylene-ether-resin film is not limited, not less than 10 micrometers is preferred, not less than 20 micrometers is more preferred, and not less than 30 micrometers is the most preferred. However, if thickness is extremely small, laminating one by one becomes difficult and it is not preferred. As a method of forming a thermosetting polyphenylene-ether-resin film in a metallic foil, by any means, although it is good, a method of for example making a metallic foil apply and dry a varnish which made a solvent dissolve or distribute resin is mentioned. As a solvent used, a cyclic ether system solvent like toluene, xylene, an aromatic solvent like ethylbenzene, chloroform, a halogen system solvent like trichloro ECHIRE or a tetrahydrofuran, and dioxane, etc. can be used. These solvents may be mixed and used for the purpose of adjusting a drying rate. In the case of a drying process, resin can be stiffened in part and the flow property of resin at the time of a laminating process can also be adjusted.

[0027]No method of making in a gestalt which stuck a metallic foil and a resin layer is limited. A resin layer may be directly formed on a metallic foil, and what was beforehand formed on a film independently may be stuck to a metallic foil by heat pressing or other means. A procedure of forming a metallic film by publicly known means, such as vacuum evaporation, sputtering, or chemical plating, on resin made by the shape of a film can also be taken.

[0028]A process at the time of laminating a metallic foil with resin of this invention one by one, and manufacturing multilayered laminate one by one is shown in drawing 1. Although the substrate 4 in particular used for this invention is not limited, double-sided copper clad laminate, one side copper clad laminate, an aluminum board, a griddle, etc. are mentioned, for example. When using double-sided copper clad laminate and one side copper clad laminate, a circuit pattern may be beforehand formed on a substrate. Multilayered laminate can be manufactured to these substrates 4 by carrying out heat pressing adhesion of the metallic foil 3 with resin of this invention. After processing a metallic foil if needed and creating a circuit pattern after adhesion of a metallic foil, it repeats carrying out heat pressing adhesion of the metallic foil with resin further on it, and the multilayered laminate 6 is manufactured one by one. Heat curing of thermosetting polyphenylene ether resin may be performed simultaneously with heat pressing adhesion, and even if it heats separately after heat pressing adhesion, it can be performed. Hardening of resin may be performed one by one in the case of lamination, and one by one, after not carrying out complete cure and ending all the laminating processes, heat cure of in the case of lamination may be carried out collectively. In the case of a

metallic foil with resin of this invention, this metallic foil can also be used as a conductor for wiring as it is, and after removing the whole metallic foil by etching or other means, a conductor for wiring can also be separately formed by plating, sputtering, or other means.

[0029] Although limitation in particular is not carried out to serial multilayered laminate by which heat pressing adhesion of a substrate or the metallic foil with resin was carried out as a method of carrying out heat pressing adhesion of the metallic foil with resin, a heat roll lamination and heat pressing are mentioned. Heat pressing adhesion may be performed only on one side of a substrate or serial multilayered laminate, and it may carry out to double-sided coincidence. In order to perform an electrical link between each wiring layer formed in serial, the conventional plating through hole may be formed, but in order to make wiring density possible, it is preferred to consider it as connection for every layer by formation of the Bahia connection hole 5. A through hole and the Bahia connection hole may be made intermingled. An electrical link between hole down and a layer can be based on arbitrary methods. Although it is not the intention to limit, an example of a formation procedure of the Bahia connection hole is explained below. The Bahia connection hole formation ends a hole only into a portion which wants to form the Bahia connection hole in a surface metallic foil by processing of etching etc., and exposes a thermosetting polyphenylene-ether-resin layer into it, Laser beam machining by an excimer laser, carbon dioxide gas laser, an YAG laser, etc., After removing a resin part by methods, such as dry etching or wet etching, and exposing a lower metallic foil layer, It may connect by forming and carrying out the interlayer connection of the metal membrane to a hole wall of resin by methods, such as plating or sputtering, or packing conductive paste in a hole of resin. Although a metallic foil and a method of performing hole down of a resin layer independently were explained, a hole of the depth which is not penetrated using a drill is not cared about by a method of breaking, either.

[0030]

[Example] Hereafter, in order to make this invention concrete, an example is given and described, but the range of this invention is not limited to these examples.

(Synthetic example 1) Viscosity number η_{sp}/c measured with 30 ** and 0.5 g/dl of chloroform fluid Poly (2, 6-dimethyl 1, 4-phenylene ether) 100 weight section of 0.54, After carrying out the dry blend of maleic anhydride 1.5 weight section and 2, the 5-dimethyl 2, and the 5-di-tert-butyl peroxide hexane (par hexa 25B by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 1.0 weight section at a room temperature, It extruded with the biaxial extruder on 300 ** of cylinder temperatures, and conditions with a screw speed of 230 rpm. This resultant is set to A.

[0031] (Synthetic example 2) Viscosity number η_{sp}/c measured by the same method as the synthetic example 1 Poly (2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether) 100 weight section of 0.60, After carrying out the dry blend of the maleic anhydride 1.5 weight section at a room temperature, it extruded with the biaxial extruder on 300 ** of cylinder temperatures, and conditions with a screw speed of 230 rpm. This resultant is set to B.

[0032] (Synthetic example 3)

14% of the polyphenylene-ether-resin average substitutional rate containing an unsaturation group, The allyl group substitution polyphenylene ether of $\eta_{sp}/C=0.62$ measured by the same method as the synthetic example 1 was compounded from poly (the 2,6-dimethyl- 1, 4-phenylene ether) of $\eta_{sp}/C=0.56$ in accordance with the publicly known method indicated by JP,64-69629,A. This allyl substitution polyphenylene ether is set to C.

[0033]

[Examples 1-6] Poly (2,6-dimethyl- 1,4-phenylene ether) (henceforth referred to as D) of $\eta_{sp}/c=0.56$ measured by the same method as A, B, C, and the synthetic example 1 was blended by the presentation shown in various ingredients and Table 1, each ingredient was dissolved or distributed in toluene, and the varnish was created. Applied this varnish to the roughening electrolytic copper foil for patchboards of 18-micrometer thickness by bar coater, it was made to dry in air oven after that, and copper foil with resin was produced. All paint film appearance was glossy good film state. Post reduction was carried out, it was considered as the adhesion ground, and heat pressing adhesion of the thing which carried out blackening treatment (copper oxide formation) of the copper foil surface of the double-sided copper clad laminate of the 0.3-mm thickness which stretched 18-micrometer copper foil to both sides and which set resin thickness of each copper foil with resin to 60 micrometers was carried out, it heat-hardened and laminate sheet creation was carried out one by

one. When this serial laminate sheet was immersed in a 260 °C solder bath for 2 minutes, a blister, exfoliation, etc. were produced in no serial laminate sheets. When the inflammability test was done according to UL (UL94) about the sample which all removed copper foil by etching after creating the thing which set thickness with resin to 100 micrometers and heat-hardening independently about the resin which added fire retardant and a fire-resistant auxiliary agent, the result of V-0 was obtained. The result is shown in Table 1.

[0034]

[Example 7] blackening treatment (copper oxide formation) of the copper foil surface of what formed the circuit in the double-sided copper clad laminate of the 0.3-mm thickness which stretched 18-micrometer copper foil to both sides with the photographic method was carried out — post reduction being carried out and, Heat pressing adhesion of the copper foil with resin which applied 60 micrometers of resin of Example 2 to the roughening electrolytic copper foil for patchboards of 12-micrometer thickness was carried out, and heat curing for 60 minutes was performed to the substrate at 180 °C. When the shape of the surface of this serial lamination 4 lamellae was measured with the surface roughness plan after heat curing, granularity was less than 3 micrometers.

[0035]

[Example 8] Hole down of copper foil of a viahole position was performed to serial lamination 4 lamellae created in Example 7 with the photographic method. The diameter of the hole was 200 micrometers. Photoresist used the dry film type for the usual patchboard manufacture. Since surface roughness was laminated by less than 3 micrometers and flatness, any problem was not produced in the image formation by a photographic method, either. After irradiating a viahole position with carbon dioxide gas laser and performing hole down of resin, When non-electrolytic copper plating and electrolytic copper plating were performed through the usual through-hole plating process for multilayer interconnection boards, a 15-micrometer copper film was formed in the hole wall of the resin by which laser hole down was carried out, and the electrical link between wiring layers was completed. Wiring could be again formed by tenting of dry film photoresist, and lamination 4 layer wiring board has been manufactured one by one. cutting off a viahole interlayer connection portion, after giving this cold energy shock that makes four layers of patchboards go back and forth for -65 °C and 125 °C 100 times one by one — an epoxy resin — embedding — it ground and the sample for section observation was created. When observed with 400 times as many optical microscopes, defects, such as a crack, were not produced in the plating coat of the viahole.

[0036]

[Example 9] The same procedure as Example 8 was repeated using the copper foil with resin which applied 100 micrometers of resin of Example 2 to serial lamination 4 layer wiring board created in Example 7 — Example 8, and the 12-micrometer roughening electrolytic copper foil for patchboards, and lamination 6 layer wiring board was created one by one. However, after the hole down of resin by carbon dioxide gas laser, through hole hole down by a carbide drill 0.4 mm in diameter is performed, and through-hole plating was also simultaneously formed like the following plater. Although a cold energy impact test and section observation were performed like Example 8, any defect was not found out inside, either.

[0037]

[Table 1]

	樹脂組成 (重量部)					樹脂の 塗布厚 (μ m)	はんだ 耐熱性	燃焼性
	ポリフェニレン エーテル樹脂	硬化性化合物	硬化剤	難燃剤	難燃 助 剤			
実施例 1	70(A)	30(TAIC)	4(a)	20 (α)	4	60, 100	○	V-O
実施例 2	56(A)	44(TAIC)	5(a)	20 (β)	4	60, 100	○	V-O
実施例 3	60(C)	40(TAIC)	5(a)	20 (β)	4	60, 100	○	V-O
実施例 4	30(D)	40(TAIC), SBS(30)	5(a)	0	0	60	○	—
実施例 5	40(B)	60(EPOXY)	2(b)	0	0	60	○	—
実施例 6	40(B)	60(EPOXY), 10(TAIC)	1(a), 2(b)	0	0	60	○	—

TAIC : トリアリルイソシアヌレート

SBS : スチレンブタジエンブロックコポリマー

EPOXY : ビスフェノールA型エポキシ樹脂

硬化剤 a : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3

硬化剤 b : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

難燃剤 α : 1,2-ビス(ペンタプロモフェニル)エタン難燃剤 β : デカブロモジフェニルエーテル難燃助剤 : Sb_2O_3

はんだ耐熱性: ○ プリスタ、剥離なし × プリスタもしくは剥離

[0038]

[Effect of the Invention] With the metallic foil with thermosetting polyphenylene ether resin of this invention, the high-density multilayer interconnection board by a laminated layers method can be manufactured one by one. The serial lamination multilayer interconnection board which has high reliability is obtained with the heat resistance which was excellent in thermosetting polyphenylene ether resin. A fire-resistant serial laminate sheet can be obtained by using thermosetting polyphenylene ether resin containing fire retardant. Since thermosetting polyphenylene ether resin is a lower dielectric constant and a low dielectric tangent, it can be combined with the wiring density by a laminated layers method one by one, and can manufacture the patchboard of a high-speed circuit and a high frequency circuit further again.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The process at the time of laminating the metallic foil with resin of this invention one by one, and manufacturing a laminate sheet one by one is shown.

[Description of Notations]

- 1 Metallic foil
- 2 Thermosetting polyphenylene-ether-resin film
- 3 A metal membrane with resin
- 4 A substrate or serial multilayered laminate
- 5 Bahia connection hole
- 6 It is multilayered laminate one by one.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-1728

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	J
				Q
C 0 8 K 5/3477			C 0 8 K 5/3477	
C 0 8 L 71/12	L Q P		C 0 8 L 71/12	L Q P
H 0 5 K 3/46		6921-4E	H 0 5 K 3/46	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-152952

(22)出願日 平成7年(1995)6月20日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 新井 雄史

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 片寄 照雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

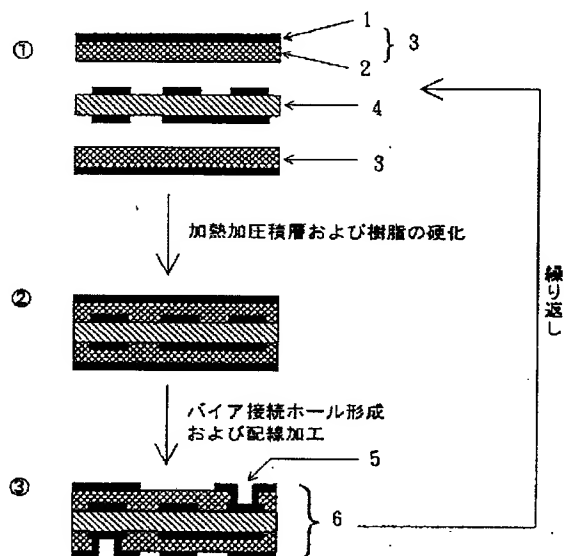
旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 樹脂付金属箔、逐次多層積層板及びその製法

(57)【要約】

【構成】 金属箔の片面に熱硬化性のポリフェニレンエーテル樹脂の膜を有する樹脂付金属箔、その樹脂付金属箔が重ね合わされて接着された逐次多層積層板、及びその樹脂付金属箔を重ねて加熱加圧することによりその樹脂付金属箔を接着する操作を1回以上行う逐次多層積層板の製造方法。

【効果】 高密度配線と併せ、高速回路及び高周波回路の配線板を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属箔の片面に熱硬化性のポリフェニレンエーテル樹脂の膜を有することを特徴とする樹脂付金属箔。

【請求項2】 基板上に、請求項1記載の樹脂付金属箔が重ね合わされて接着されていることを特徴とする逐次多層積層板。

【請求項3】 基板上に、請求項1記載の樹脂付金属箔を重ねて加熱加圧することにより該樹脂付金属箔を接着する操作を1回以上行うことを特徴とする逐次多層積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の膜を片面に有する樹脂付金属箔、該樹脂付金属箔が積層された逐次多層積層板およびその逐次多層積層板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱硬化性の樹脂膜を有する金属箔としては、フェノール樹脂銅張積層板に用いられていた接着剤付銅箔があるが、このような接着剤付銅箔は接着剤の耐熱性や電気絶縁性能の点で不十分のため、逐次積層板に用いるには望ましいものではなかった。また、回路層を逐次的に形成する方法としては、感光性もしくは熱硬化性のエポキシ樹脂あるいはポリイミド樹脂を用いる方法が知られているが、高耐熱性、低誘電率かつ低誘電正接の絶縁層を加熱加圧により逐次形成する技術については有効な技術は提供されていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】電気用配線板産業の分野では、めっきスルーホール工法よりも高密度な配線を形成しうる逐次積層工法の確立が急務とされているが、現在まで高速回路および高周波回路に用いることができる適切な材料は見出されていなかったため、これらの課題に対する有効な解決手段は提案されていなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述した課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明の目的を達成するための材料を見出し、さらに、その材料を用いて逐次積層法により高密度な多層配線板が形成できることを確認して本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は次に述べる3つの発明より構成される。

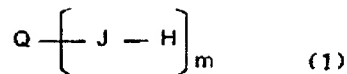
【0005】本発明は、金属箔の片面に熱硬化性のポリフェニレンエーテル樹脂膜を有することを特徴とする樹脂付金属箔を提供する。また、本発明は、基板上に、上記の樹脂付金属箔が複数重ね合わされて接着されていることを特徴とする逐次多層積層板を提供する。さらに、本発明は、基板上に、上記の樹脂付金属箔を重ねて加熱加圧することにより該樹脂付金属箔を接着する操作を1回以上行うことを特徴とする逐次多層積層板の製造方法を提供する。

【0006】以下にこれらの発明を詳細に説明する。本発明中の金属箔としてはどのようなものも用いることができるが、例えば銅箔、アルミ箔、錫箔、金箔などが挙げられる。容易に入手できかつ容易にエッチングできることから、金属箔としては、銅箔、アルミ箔が好ましく、銅箔が最も好ましい。用いられる金属箔の厚みは特に限定されないが、扱い易さの点から500 μ m以下が適当であり、好ましくは200 μ m以下であり、さらに好ましくは105 μ m以下である。金属箔の面のうち、熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の膜が形成される側の面は該樹脂との密着性を強めるため粗面化および／またはカップリング処理されていてもよい。配線板製造用として販売されている粗化处理電解銅箔は本発明の樹脂付銅箔の製造にそのまま用いることができる。

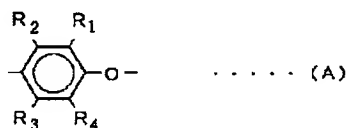
【0007】本発明で用いられる熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂は、ポリフェニレンエーテル樹脂を成分として含む熱硬化性樹脂組成物である。上記のポリフェニレンエーテル樹脂には、変性物も含まれるが、一般的には下記化1中の一般式(1)で表される。

【0008】

【化1】



〔式中、 m は1～6の整数であり、 J は次式Aで表される単位から、実質的に構成されるポリフェニレンエーテル鎖であり



(ここに、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、水素原子を示す。) Q は m が1のとき水素原子を表し、 m が2以上のときは一分子中に2～6個のフェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能フェノール化合物の残基を表す。]

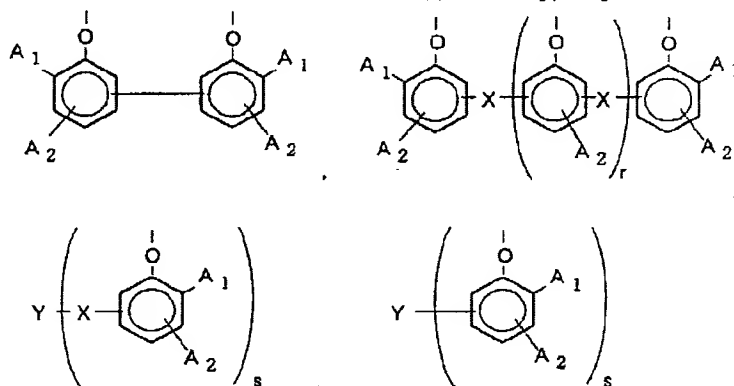
【0009】一般式(A)における $R_1 \sim R_4$ の低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基等が挙げられる。ハロアルキル基の例としては、ブromoメチル基、クロロメチル基等が挙げられる。ハロゲン原*

*子の例としては臭素、塩素等が挙げられる。

20 【0010】上記一般式(1)中の Q の代表的な例としては、下記化2の4種の一般式で表される化合物群が挙げられる。

【0011】

【化2】

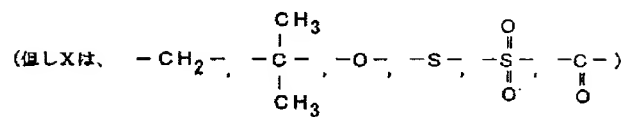
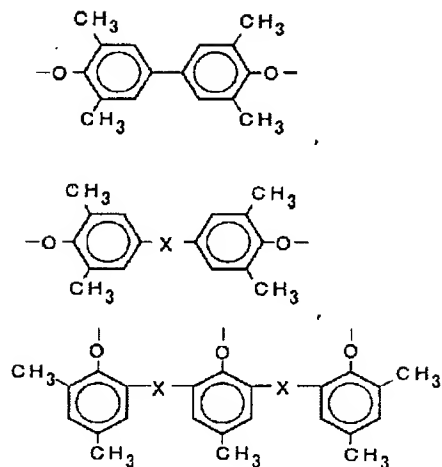


(式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、 X は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、 Y は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、 Z は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し A_2 と直接結合した2つのフェニル基、 A_2 と X 、 A_2 と Y 、 A_2 と Z の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、 r は0～4、 s は2～6の整数を表す。)

【0012】具体例として、下記化3及び化4に示される一般式等が挙げられる。

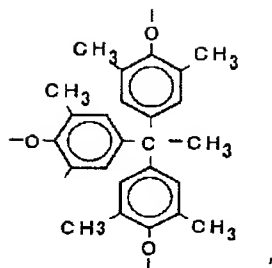
【0013】

【化3】



【0014】

【化4】

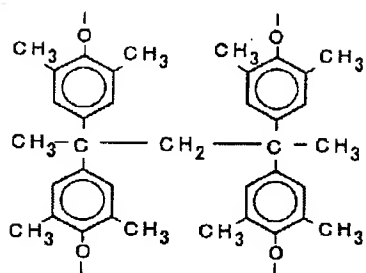


【0015】上記一般式(1)中のJで表されるポリフェニレンエーテル鎖中には、一般式(A)で表される単位他、下記化5に表される単位が含まれていてもよい。

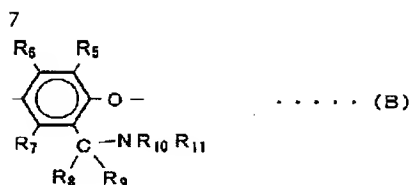
【0016】

【化5】

30

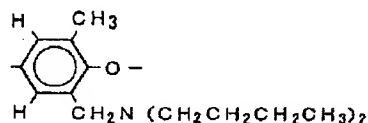


40



【式中、R5～R9は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表し、R10、R11が同時に水素であることはない。】

一般式Bの単位の例としては、

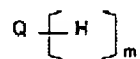


等が挙げられる。

【0017】本発明に用いられる一般式(1)のポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のスチレングラフト重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと下記化6の一般式で表される多官能フェノール化合物の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭63-301222号公報、特開平1-297428号公報に記載されているような一般式(A)および(B)の単位を含む共重合体等が挙げられる。

【0018】

【化6】



【0019】(式中、mは2～6の整数を表す。Qは前記と同様に多官能フェノール化合物の残基を表す。)

以上述べたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量は、30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が0.1～1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

【0020】また、ポリフェニレンエーテル樹脂には変性物も含まれるが、具体的には、特開昭64-69628号公報、特開平1-113425号公報、特開平1-113426号公報に記載されている不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、並びにポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸および/または酸無水物との反応生成物等が挙げられる。

【0021】また、上記ポリフェニレンエーテル樹脂以

外に配合する樹脂としては、本発明の目的であるプリント基板用材料として基板物性を損なわないものであればどのようなものでも使用できるが、具体的には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性マレイミド、多官能性シアン酸エステル、多官能性イソシアネート、不飽和ポリエステル、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン-スチレン-ブタジエン-スチレン等の架橋性ポリマーなどのような熱硬化性樹脂や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ(4-メチル-ペンテン)等のポリオレフィン類およびその誘導体、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン6・10、ナイロン12などのポリアミド類及びその誘導体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポチエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート・ポリエチレングリコールブロック共重合体などのポリエステル類およびその誘導体、別のポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリ塩化ビニルおよびその共重合体、ポリ塩化ビニリデンおよびその共重合体、ポリメチルメタクリレート類、アクリル酸(またはメタクリル酸)エステル共重合体類、ポリスチレン類、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルスチレンブタジエン系共重合体等のポリスチレン類およびその共重合体類、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール類、エチレン酢酸ビニル共重合体およびその加水分解物類、ポリビニルアルコール類、スチレンブタジエンブロック共重合体類、ポリブタジエン、ポリイソブレン類のゴム類、ポリメトキシエチレン、ポリエトキシエチレン等のポリビニルエーテル類、ポリアクリルアマイ

ド、ポリホスファーゼン類、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイト、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、芳香族ポリエステル等の液晶ポリマー、側鎖に液晶成分を含有する側鎖型液晶ポリマーなどのような熱可塑性樹脂等が挙げられる。これらのものは一般に積層成形して作製された配線板の物性を向上させる目的で配合されるもので、そのために2種以上を併用してもよい。

【0022】熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の配合に当たっては、ポリフェニレンエーテル樹脂と少なくとも1種類の熱硬化性を有する成分が含まれればよい。ポリフェニレンエーテル樹脂自身が熱硬化性を有する場合にはこのポリフェニレンエーテル樹脂を単独で本発明に用いても構わない。好ましい樹脂の配合例としては、不飽和基を含まないポリフェニレンエーテル樹脂並びにトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート；不飽和基を含まないポリフェニレンエーテル樹脂およびエポキシ樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂、スチレンブタジエンブロックコポリマー並びにトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート；不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂並びにトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート；不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート並びにエポキシ樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸および／または酸無水物との反応生成物並びにトリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート；ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸および／または酸無水物との反応生成物およびエポキシ樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸および／または酸無水物との反応生成物、トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレート並びにエポキシ樹脂等が挙げられる。また配合量は、目的に応じて決定される。

【0023】また、反応温度を低くしたり不飽和基の架橋反応を促進する目的で本発明の樹脂組成物にラジカル開始剤を含有させて使用してもよい。ラジカル開始剤の代表的な例としては、特に限定されないが、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3, ジーtert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルキシルパーオキサイド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジキシルパーオキサイド、ジーtert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタ

ン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物が挙げられる。また過酸化物ではないが、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として使用できる。

【0024】本発明の樹脂には、上述したラジカル開始剤の他に、エポキシ樹脂を反応させる目的で硬化促進剤を用いてもよい。硬化促進剤としては、例えばアミン系化合物、イミダゾール系化合物、ジアザビシクロウンデセンのような含窒素複素環式化合物、有機ホスフィン化合物、有機ホスフィン・有機ボロン錯体、第4級アンモニウム化合物、第4級ホスホニウム化合物等公知のものを用いることができる。〔硬化促進剤に関する技術の詳細については、例えば垣内弘編著、「エポキシ樹脂 最近の進歩」昭晃堂(1990)第4章およびその引用文献参照〕この他、上述の多官能性マレイミドの適した硬化剤としてはポリアミンが、多官能性シアン酸エステルに適した触媒としては鉍酸、ルイス酸、炭酸ナトリウムあるいは塩化リチウム等の塩類、トリブチルホスフィン等のリン酸エステル類等が、また多官能性イソシアネートに適した触媒、硬化剤としては、例えば岩田敬治編、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業新聞社(1987)P. 118-123頁中に教示されているようなアミン類、有機金属、多価アルコール等がそれぞれ挙げられる。

【0025】以上の触媒、開始剤、硬化剤等は、樹脂の種類に応じて適宜選択して用いられる。本発明で用いる樹脂には、その用途に応じて所望の性能を付与させる目的で本来の性質を損なわない範囲の量の充填剤や添加剤を配合させることもできる。充填剤は繊維状であっても粉末状であってもよく、具体的な例としては、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。添加剤の具体的な例としては、難燃剤、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等が挙げられる。

【0026】熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂膜の厚さは特に限定されないが、10 μ m以上が好ましく、20 μ m以上がより好ましく、30 μ m以上が最も好ましい。ただし、膜厚が極端に小さいと、逐次積層を行うことが困難になり好ましくない。熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂膜を金属箔に形成する方法としては、どのような手段によってもよいが、例えば樹脂を溶剤に溶解もしくは分散させたワニスに金属箔に塗布、乾燥させる方法が挙げられる。用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼンのような芳香族系溶剤、クロロホルム、トリクロロエチレンのようなハロゲン系溶剤、あるいはテトラヒドロフラン、ジオキサンのような環状エーテル系溶剤等が使用できる。乾燥速度を調節するなどの目的でこれらの溶剤を混合して用いても良い。

また、乾燥工程の際に一部樹脂を硬化させて積層工程時の樹脂のフロー特性を調節することもできる。

【0027】金属箔と樹脂膜を密着した形態になす方法は一切限定されない。樹脂膜は直接に金属箔上に形成してもよいし、あらかじめ別にフィルム上に形成したものを金属箔に加熱加圧等の手段によって密着させてもよい。膜状になされた樹脂の上に蒸着、スパッタリングあるいは化学めっきなどの公知の手段によって金属皮膜を形成するという手順を取ることもできる。

【0028】本発明の樹脂付金属箔を逐次積層して逐次多層積層板を製造する際の工程を図1に示す。本発明に用いられる基板4は特に限定されないが、例えば、両面銅張積層板、片面銅張積層板、アルミ板、鉄板等が挙げられる。両面銅張積層板、片面銅張積層板を用いる場合にはあらかじめ回路パターンを基板上に形成しておいても良い。これらの基板4に本発明の樹脂付金属箔3を加熱加圧接着することにより多層積層板が製造できる。金属箔の接着後に、必要に応じて金属箔を加工して回路パターンを作成した後、その上にさらに樹脂付金属箔を加熱加圧接着する事を繰り返して逐次多層積層板6が製造される。熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の熱硬化は加熱加圧接着と同時に行っても良いし、加熱加圧接着の後に別途加熱しても行うことができる。樹脂の硬化は逐次積層の際に行っても良いし、逐次積層の際は完全硬化させず全ての積層工程を終了した後、一括して加熱硬化させても良い。本発明の樹脂付金属箔の場合、該金属箔をそのまま配線用導体とすることもできるし、金属箔全体をエッチング等の手段によって取り去った後めっき、スパッタリング等の手段によって別途配線用導体を形成することもできる。

【0029】基板あるいは樹脂付金属箔が加熱加圧接着された逐次多層積層板に樹脂付金属箔を加熱加圧接着する方法としては、特に限定はされないが、熱ロールラミネーションと熱プレスが挙げられる。加熱加圧接着は基板あるいは逐次多層積層板の片面だけに行っても良いし、両面同時に行っても良い。逐次に形成する各配線層間の電氣的接続を行うために、従来のめっきスルーホールを形成しても良いが、高密度配線を可能にするためには、バイア接続ホール5の形成により層毎の接続とすることが好ましい。スルーホールとバイア接続ホールは混在させても良い。また、穴明けおよび層間の電氣的接続は任意の方法によることができる。限定する意図ではないがバイア接続ホールの形成手順の例を以下に説明する。バイア接続ホール形成は表面の金属箔にエッチング等の加工によりバイア接続ホールを形成したい部分にのみ穴を明けて熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂層を露出させ、エキシマレーザ、炭酸ガスレーザ、YAGレーザ等によるレーザ加工、ドライエッチングもしくはウェットエッチング等の方法により樹脂部分を取り除いて下の金属箔層を露出させた後、めっきあるいはスパッ

タリング等の方法により樹脂の穴内壁に金属膜を形成して層間接続するか、あるいは樹脂の穴内に導電性ペーストを詰めることにより接続しても良い。金属箔と樹脂層の穴明けを別々に行う方法を説明したが、ドリルを用いて貫通しない深さの穴を明ける方法によっても構わない。

【0030】

【実施例】以下、本発明を具体的にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

（合成例1）30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.54のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン（日本油脂（株）製 パーヘキサ25B）1.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリュウ回転数230rpmの条件で2軸押し出し機により押出した。この反応生成物をAとする。

【0031】（合成例2）合成例1と同様の方法で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.60のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリュウ回転数230rpmの条件で2軸押し出し機により押出した。この反応生成物をBとする。

【0032】（合成例3）

不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂

平均置換率14%、合成例1と同様の方法で測定した $\eta_{sp}/C=0.62$ のアリル基置換ポリフェニレンエーテルを特開昭64-69629号公報に開示された公知の方法に従って $\eta_{sp}/C=0.56$ のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）より合成した。このアリル置換ポリフェニレンエーテルをCとする。

【0033】

【実施例1～6】A、B、Cおよび合成例1と同様の方法で測定した $\eta_{sp}/c=0.56$ のポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）（以後Dとする）を各種成分と表1に示した組成で配合し、トルエンに各成分を溶解または分散してワニスを作成した。このワニスを18 μ m厚の配線板用粗化電解銅箔にバーコータで塗布し、その後エアーオーブン中で乾燥させ樹脂付銅箔を作製した。塗膜外観は全て光沢のある良好なフィルム状であった。18 μ mの銅箔を両面に張った0.3mm厚の両面銅張積層板の銅箔表面を黒化处理（酸化銅形成）した後還元して接着下地とし、各樹脂付銅箔の樹脂厚を60 μ mとしたものを加熱加圧接着し、熱硬化して逐次積層板作成した。該逐次積層板を260℃のはんだ浴に2分間浸漬したところ、全ての逐次積層板におい

てブリスタ、剥離等を生じなかった。また、難燃剤および難燃助剤を添加した樹脂については樹脂付の厚みを100 μ mとした物を作成し、単独で熱硬化した後銅箔をエッチングにより全部取り除いた試料についてUL規格(UL94)に従って燃焼性試験を行ったところ、V-0の結果を得た。その結果を表1に示す。

【0034】

【実施例7】18 μ mの銅箔を両面に張った0.3mm厚の両面銅張積層板に写真法により回路を形成したものの銅箔表面を黒化处理(酸化銅形成)した後還元し、その基板に12 μ m厚の配線板用粗化電解銅箔に実施例2の樹脂を60 μ m塗布した樹脂付銅箔を加熱加圧接着し、180 $^{\circ}$ Cにて60分間の熱硬化を行った。熱硬化後にこの逐次積層4層板の表面の形状を表面粗度計で測定したところ、粗さは3 μ m未満であった。

【0035】

【実施例8】実施例7で作成した逐次積層4層板に写真法でバイアホール位置の銅箔の穴明けを行った。穴の直径は200 μ mとした。フォトレジストは通常の配線板製造用のドライフィルム型を用いた。表面粗度が3 μ m未満と平坦に積層されていたため、写真法による画像形成に何等の問題も生じなかった。炭酸ガスレーザをバイアホール位置に照射して樹脂の穴明けを行った後、通常

10

20

＊銅めっきおよび電解銅めっきを行ったところレーザ穴明けされた樹脂の穴内壁に15 μ mの銅皮膜が形成され、配線層間の電氣的接続ができた。ドライフィルムフォトレジストのテンティング法により再度配線の形成を行うことができ、逐次積層4層配線板が製造できた。この4層逐次配線板に-65 $^{\circ}$ Cと125 $^{\circ}$ Cの間を100回往復させる冷熱衝撃を施した後、バイアホール層間接続部分を切り取ってエポキシ樹脂に包埋、研磨して断面観察用の試料を作成した。400倍の工学顕微鏡で観察したところ、バイアホールのめっき皮膜にクラック等の欠陥は生じていなかった。

【0036】

【実施例9】実施例7～実施例8で作成した逐次積層4層配線板と、12 μ mの配線板用粗化電解銅箔に実施例2の樹脂を100 μ m塗布した樹脂付銅箔を用いて実施例8と同様の手順を繰り返して逐次積層6層配線板を作成した。ただし炭酸ガスレーザによる樹脂の穴明けの後に直径0.4mmの超硬ドリルによるスルーホール穴明けを行い、次のめっき工程でスルーホールめっきも同時に形成されるようにした。冷熱衝撃試験と断面観察を実施例8と同様に行ったが、内部に何等の欠陥も見い出されなかった。

【0037】

【表1】

	樹脂組成(重量部)					樹脂の塗り厚(μ m)	はんだ耐熱性	燃焼性
	ポリフェニレンエーテル樹脂	硬化性化合物	硬化剤	難燃剤	難燃助剤			
実施例1	70(A)	30(TAIC)	4(a)	20(α)	4	60, 100	○	V-0
実施例2	56(A)	44(TAIC)	5(a)	20(β)	4	60, 100	○	V-0
実施例3	60(C)	40(TAIC)	5(a)	20(β)	4	60, 100	○	V-0
実施例4	30(D)	40(TAIC), SBS(30)	5(a)	0	0	60	○	—
実施例5	40(B)	60(EPOXY)	2(b)	0	0	60	○	—
実施例6	40(B)	50(EPOXY), 10(TAIC)	1(a), 2(b)	0	0	60	○	—

TAIC : トリアリルイソシアヌレート

SBS : スチレンブタジエンブロックコポリマー

EPOXY : ビスフェノールA型エポキシ樹脂

硬化剤 a : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3

硬化剤 b : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

難燃剤 α : 1, 2-ビス(ペンタプロモフェニル)エタン

難燃剤 β : デカブロモジフェニルエーテル

難燃助剤 : Sb₂O₃

はんだ耐熱性: ○ ブリスタ、剥離なし × ブリスタもしくは剥離

【0038】

【発明の効果】本発明の熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂付金属箔により、逐次積層法による高密度な多層配線板が製造できる。また、熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の優れた耐熱性により、高い信頼性を有する逐次積層多層配線板が得られる。さらに、難燃剤を含む熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いることにより難燃性逐次積層板を得ることができる。さらにまた、熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂は低誘電率かつ低

50

誘電正接であるため、逐次積層法による高密度配線と併せ、高速回路および高周波回路の配線板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂付金属箔を逐次積層して逐次積層板を製造する際の工程を示す。

【符号の説明】

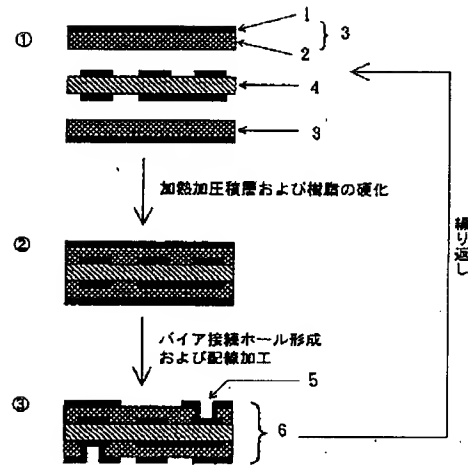
1 金属箔

2 熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂膜

- 3 樹脂付金属膜
4 基板または逐次多層積層板

- * 5 バイア接続ホール
* 6 逐次多層積層板

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

H 0 5 K 3/46

識別記号

庁内整理番号

6921-4E

F I

H 0 5 K 3/46

技術表示箇所

T